

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-212623

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

---

(51)Int.Cl. C04B 24/26  
C04B 22/08  
C04B 22/12  
C04B 24/04  
C04B 24/32  
C04B 28/02  
// C04B103:30  
C04B103:40

---

(21)Application number : 2002-013670

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.2002

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO  
TANAKA HIROMICHI  
UNO TORU  
ONDA YOSHIYUKI

---

(54) CEMENT ADMIXTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING HARDENED CEMENT

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement admixture which can give excellent strength and durability to the hardened cement and shorten the hardening time at low temperature while keeping the fluidity of a cement composition, and to provide a method for manufacturing the hardened cement by using the cement admixture.

SOLUTION: This cement admixture contains a copolymer (A) and a curing accelerator (B) at a ratio of 0.1/99.9 to 90/10 (wt.%) as indispensable components. The copolymer (A) has a constituent unit (I) expressed by the general formula:  $YO(R1O)nR2$  and derived from an unsaturated (poly)alkylene glycol ether-based monomer (a) and another constituent unit (II) derived from an unsaturated monocarboxylic acid-based monomer (b) as indispensable units. Each of the units (I) and (II) accounts for  $\geq 1$  wt.% of the whole constituent units, and the unit (I) accounts for  $\leq 50$  mol% of the whole constituent units. The unit (II) contains at least a structure derived from acrylic acid (or acrylate).

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

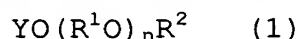
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2003-212623

[Claims]

[Claim 1] A cement admixture comprising a copolymer (A) and a setting accelerator (B) as essential components in the ratio  
5 (% by weight) of 0.1/99.9 to 90/10,

wherein the copolymer (A) comprises a constituent unit (I) derived from an unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the following formula (1):



10 (wherein Y represents an alkenyl group containing 2 to 4 carbon atoms;  $R^1O$  is the same or different and represents an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms; n represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 1 to 500; and  $R^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon  
15 group containing 1 to 30 carbon atoms) and a constituent unit (II) derived from an unsaturated monocarboxylic acid monomer (b) as essential constituent units,

the constituent unit (I) and constituent unit (II) each accounts for 1% by weight or more in the whole constituent units,  
20 and the ratio of the constituent unit (I) is 50 mole% or less in the whole constituent units; and

the constituent unit (II) comprises at least a structure derived from an acrylic acid (salt).

[Claim 2] The cement admixture according to Claim 1, further  
25 comprising 1 to 100% by weight of the unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the above formula (1) relative to the above copolymer (A).

[Claim 3] The cement admixture according to Claim 1 or 2, further comprising 1 to 50% by weight of water-soluble polyalkylene glycol (C) relative to the above copolymer (A).  
30

[Claim 4] The method for producing a cement hardened product comprising executing a cement composition containing the cement admixture according to any of Claims 1 to 3, cement and water as essential components, and hardening thereof under a  
35 temperature condition of 30°C or less.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-212623

(P 2 0 0 3 - 2 1 2 6 2 3 A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003. 7. 30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C04B 24/26		C04B 24/26	A 4G012
22/08		22/08	B
22/12		22/12	
24/04		24/04	
24/32		24/32	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全17頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-13670 (P 2002-13670)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年1月23日 (2002. 1. 23)	(72) 発明者	山下 明彦 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	田中 宏道 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	宇野 亨 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント硬化物の製造方法

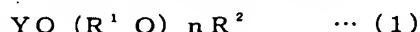
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与え、しかも、セメント組成物の流動性を維持しつつ、低温時の硬化時間の短縮が可能であるセメント混和剤及びこれを用いたセメント硬化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 セメント混和剤は、共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを0. 1/99. 9~90/10の比率 (重量%) で必須成分として含むものであり、該共重合体 (A) は、下記一般式 (1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と不飽和モノカルボン酸系単量体

(b) 由来の構成単位 (I I) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位

(I) の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であり、構成単位 (I I) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを 0.1/99.9~90/10 の比率 (重量%) で必須成分として含むセメント混和剤であって、該共重合体 (A) は、下記一般式 (1) ;



(式中、Y は、炭素原子数 2~4 のアルケニル基を表す。R<sup>1</sup> O は、同一若しくは異なって、炭素原子数 2~18 のオキシアルキレン基を表す。n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~500 の数を表す。R<sup>2</sup> は、水素原子又は炭素原子数 1~30 の炭化水素基を表す。) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 重量% 以上を占め、構成単位 (I) の占める割合が全構成単位中の 50 モル% 以下であり、構成単位 (II) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでいることを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 2】 上記共重合体 (A) に対して 1~100 重量% の上記一般式 (1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) をも含有する、請求項 1 に記載のセメント混和剤。

【請求項 3】 上記共重合体 (A) に対して 1~50 重量% の水溶性ポリアルキレングリコール (C) をも含有する、請求項 1 又は 2 に記載のセメント混和剤。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃ 以下の温度条件下で硬化させることを特徴とするセメント硬化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント硬化物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セメント組成物は、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることから、建築物外壁材、建築物構造体等の用途に広く用いられている。このようなセメント組成物としては、セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、さらに粗骨材である小石を混合したコンクリート等が挙げられ、通常、空気連行性や流動性を高めるために、セメント混和剤が加えられているが、近年、その重要性が認識され、技術革新が盛んに行われている。

【0003】 セメント混和剤の任務は、セメント組成物を減水しても十分な分散性を発揮してその流動性及び施工性を確保でき、減水による耐久性及び強度向上を実現すると同時に、経時的に安定した分散性を保持して良好なセメント組成物を獲得するところにある。そして昨今

のコンクリート業界では、このような性能を実現するコンクリートが強く求められており、これを達成するには単位水量の低減と共に、流動性低下の防止が重要な課題となっている。

【0004】 特開平 9-241055 号公報には、ポリオキシアルキレン化合物を必須成分とするセメント分散剤に関し、亜硝酸カルシウムと組み合わせて使用することが開示され、又、特開平 10-194808 号公報には、特定のポリオキシアルキレン鎖を有するアルケニルアルコールと不飽和カルボン酸系化合物とを必須構成単位とする共重合体からなるセメント分散剤に関し、特開平 11-106247 号公報には、アルケニルアルコールのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの付加物又はそのアルキルエーテル化合物を必須構成単位とする共重合体からなるセメント用分散剤に関し、凝結促進剤と組み合わせて使用してもよいことが開示されている。

【0005】 しかしながら、これらの技術では、セメント組成物を用いて施工し、低温の環境で硬化させる際に、セメント組成物の流動性を維持しつつ、硬化時間の短縮が可能となるようにするための工夫の余地があった。即ち、低温の環境でセメント組成物を硬化させる場合、硬化時間がかかることから、セメント組成物の硬化において効率化するために硬化時間の短縮が望まれているが、それと併せてセメント組成物の施工において効率化するためにセメント組成物の流動性の向上が望まれている。しかしながら、これらの技術では、低温の環境でセメント組成物を施工してセメント硬化物を製造する場合に、セメント組成物の流動性の向上と硬化時間の短縮とを両立して作業性を向上させ、セメント組成物の施工と硬化とを効率よく行うと共に、より充分にセメント硬化物の性能を発揮させる工夫の余地があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与え、しかも、セメント組成物の流動性を維持しつつ、低温時の硬化時間の短縮が可能であるセメント混和剤及びこれを用いたセメント硬化物の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、セメント混和剤について鋭意検討の結果、特定の構造単位を有する共重合体 (A) が高い分散性能を有し、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることにまず着目した。そしてこのような共重合体 (A) を含むセメント混和剤を用いてセメント組成物を施工して特定の温度条件下で硬化させる場合、共重合体 (A) に対して特定量の硬化促進剤 (B) を併用すると、共重合体 (A) により分散性能等が発揮されてセメント組成物の流動性を維持しつつ、硬化促進剤 (B) により硬化時間の短縮が可能となることを見いだした。このように、共重合体 (A)

と硬化促進剤 (B) とを組み合わせると、硬化促進剤 (B) の作用により共重合体 (A) の分散性能等を低下させてセメント組成物の流動性が維持できなくなることはなく、特定の温度条件下で硬化させる場合に共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) との作用効果を十分に発揮させることができ、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを 0.1/99.9~90/10 の比率 (重量%) で必須成分として含むセメント混和剤であつて、該共重合体 (A) は、下記一般式 (1) ;



(式中、Y は、炭素原子数 2~4 のアルケニル基を表す。R<sup>1</sup> O は、同一若しくは異なつて、炭素原子数 2~18 のオキシアルキレン基を表す。n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~500 の数を表す。R<sup>2</sup> は、水素原子又は炭素原子数 1~30 の炭化水素基を表す。) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (I I) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の 1 重量% 以上を占め、構成単位 (I) の占める割合が全構成単位中の 50 モル% 以下であり、構成単位 (I I) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでなることを特徴とするセメント混和剤である。

【0009】本発明は又、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃ 以下の温度条件下で硬化させることを特徴とするセメント硬化物の製造方法でもある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0011】本発明によるセメント混和剤は、共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを 0.1/99.9~90/10 の比率 (重量%) で必須成分として含む。上記共重合体 (A) は、セメント混和剤用共重合体であり、セメント組成物中で高い分散性能を発揮し、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることができるものである。又、上記硬化促進剤 (B) は、セメント組成物を用いて施工し、硬化させる際に、セメント組成物の分散性を向上させるための共重合体 (A) の作用を十分に発揮させつつ、低温においてセメント組成物の硬化を促進する作用を有するものである。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0012】本発明で用いられる硬化促進剤 (B) としては、無機系化合物として、例えば、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化鉄等の塩化物類；亜硝酸カルシウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等の亜硝酸塩類；硝酸カルシウム、

硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸塩類；硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩類；チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩類；チオシアン酸ナトリウム等のチオシアン酸塩類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ類；炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類；臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等のハロゲン化カルシウム類；等が挙げられ、有機系化合物として、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類；ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の有機酸のカルシウム塩類；等が挙げられる。中でも、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、チオ硫酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の水に易溶性のカルシウム塩類を用いることが好ましく、これらの中では、無機系化合物としては塩化カルシウム或いは亜硝酸カルシウムを、有機系化合物としてはギ酸カルシウムを用いることがより好ましい。

【0013】尚、塩化カルシウム等の塩化物類は、塩化物イオンがコンクリート中の鉄筋を錆させる作用を有するため、無筋コンクリート、或いは、カーボンファイバーやグラスファイバーで補強されたコンクリート等の鉄筋コンクリート以外の用途にセメント組成物を用いる場合に使用するのが好ましい。一方、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、ギ酸カルシウム等の塩化カルシウム以外の上記の水に易溶性のカルシウム塩類は、このような制限無しに広い用途に使用することができる。中でも、亜硝酸カルシウムは、防錆効果を有していることから、鉄筋コンクリートに特に好適に使用することができ、亜硝酸カルシウムと塩化カルシウムとの組み合わせ、亜硝酸カルシウムとチオシアン酸ナトリウムとの組み合わせ等の亜硝酸カルシウムを必須成分とする 2 種類以上の硬化促進剤の組み合わせが可能である。

【0014】上記共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) との比率、即ち固形分換算での重量割合 (重量%) としては、0.1/99.9~90/10 である。90/10 よりも共重合体 (A) の割合が多くなると、低温におけるセメント組成物の硬化を効率的に行うことができなくなり、0.1/99.9 よりも共重合体 (A) の割合が少なくなると、セメント組成物を施工する間、その分散性を維持することができなくなる。上記比率の好ましい範囲としては、1/99~70/30 である。より好ましくは、2/98~50/50 である。

【0015】本発明のセメント硬化物の製造方法においては、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃ 以下の温度条件下で硬化させることになる。即ち、セメント組成物の硬化温度は、30℃ 以下となる。このような温度条件下でセメント組成物を硬化させるときに、共重合体 (A) を必須とするセメント混和剤を用いる場合におけるセメ

10

20

30

40

50

ント組成物の流動性を維持しつつ、硬化時間を短縮して効率的にかつ容易にセメント組成物の施工と硬化とを行うことが可能になるという作用効果が発揮されることになる。

【0016】セメント硬化物の製造方法において、セメント分散剤を用いる場合、セメント組成物の流動性が向上することになるが、硬化温度が30℃以下のときに硬化時間がかかることから促進剤等を併用すると、セメント組成物の施工においてセメントと水とによる水和反応が促進され、セメント硬化物が部分的に形成されるに従って、セメント分散剤等が該セメント硬化物中に取り込まれ、その作用を発揮することができなくなること起因してセメント組成物の流動性が充分ではなくなることになる。本発明では、硬化温度が30℃以下のときに、セメント組成物の分散性を向上させるために共重合体

(A)を用い、セメント組成物の硬化を促進することができ硬化促進剤(B)を用いることにより、セメント組成物の施工においては共重合体(A)の作用効果を充分に発揮させつつ、セメント組成物の硬化においては硬化促進剤(B)の作用効果を発揮させることが可能となる。

【0017】即ち、本発明では、共重合体(A)と硬化促進剤(B)とを組み合わせることにより、共重合体(A)による作用効果を維持しつつ、硬化時間を短縮して、セメント硬化物の製造における作業を効率的にかつ容易に行うと共に、より充分にセメント硬化物の性能を発揮させることが可能となる。硬化温度が30℃を超えると、硬化促進剤(B)を用いなくてもセメント組成物の硬化が充分に進行することから、硬化促進剤(B)

は、硬化温度が30℃以下のときにその作用効果が充分に発揮されることになる。尚、本発明のセメント硬化物の製造方法においては、その作用効果が充分に発揮されるように、セメント組成物を硬化させる間の一部又は全部の期間の温度条件が30℃以下となればよい。

【0018】本発明の好ましい形態としては、冬場等の施工及び硬化において適用されることであり、例えば、硬化温度が25℃以下の場合に適用することである。より好ましくは20℃以下、特に好ましくは15℃以下である。尚、本発明において施工とは、セメント組成物を調製した後に、該セメント組成物を硬化させようとするまでの工事等における工程を意味し、例えば、セメント組成物をアジテーター車(生コンクリートミキサー車)により輸送したりポンプ等により移送したり型枠等に充填したりする工程等が挙げられる。又、硬化温度とは、セメント組成物を硬化させる際の環境温度を意味する。

【0019】以下に、共重合体(A)やセメント組成物について説明する。上記共重合体(A)は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)

とを必須の構成単位として有する重合体である。尚、共重合体(A)は、後述の単量体(c)由来の構成単位(III)を有していてもよい。これらの構造単位はそれぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0020】上記共重合体(A)において、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であり、構成単位(II)がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含んでなる。上記構成単位(I)の割合が1重量%未満では、共重合体(A)中に存在する不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、上記構成単位(II)の割合が1重量%未満では、共重合体(A)中に存在する不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、充分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の重合性が低いことから、分散性の高い共重合体(A)を高収率で得るために、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であり、構成単位(II)がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含んでなることが重要である。尚、構成単位(I)の占める割合としては、5重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、20重量%以上がさらに好ましく、40重量%以上が最も好ましい。又、共重合体(A)における構成単位(I)と構成単位(II)との合計の比率(重量%)としては、共重合体(A)全体の50~100重量%が好ましく、70~100重量%がより好ましい。

【0021】上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を表す一般式(1)において、オキシアルキレン基 $R^1$ の炭素原子数としては、2~18が適当であるが、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、95モル%以上がオキシエチレン基であることが最も好ましい。

【0022】上記一般式(1)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1~500であることが適当である。好ましくは2~500、より好ましくは10~500、さらに好ましくは20~500、特に好ましくは30~500、最も好ましくは40~300である。平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親



水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

【0023】上記一般式(1)における $R^2$ は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基であればよく、該炭素原子数1~30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~30のアルキル基(脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基)、炭素原子数6~30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が挙げられる。 $R^2$ においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、 $R^2$ が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1~22が好ましく、1~18がより好ましく、1~12がさらに好ましく、1~4が特に好ましく、そして $R^2$ が水素原子の場合が最も好ましい。

【0024】上記一般式(1)におけるYで表されるアルケニル基の炭素原子数としては、2~4が適当であるが、3~4が好ましく、4がより好ましい。具体的には、ビニル基、アリル基、メタリル基等が挙げられるが、アリル基又はメタリル基が好ましく、メタリル基がより好ましい。

【0025】上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1~500モル付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位(I)を与える単量体(a)として、これらの1種を単独で利用できるほか、2種以上を併用することができる。

【0026】上記共重合体(A)における構成単位(II)は、アクリル酸(塩)由来の構造を少なくとも含んでなることが重要であり、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、少なくともアクリル酸又はその塩を含むことが必須である。アクリル酸又はその塩由来の構造を含むことにより、少量で優れた分散性を発揮することができる。尚、アクリル酸の塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができる。又、構成単位(II)は、アクリル酸又はその塩由来の構造以外の構造を含んでも良く、アクリル酸又はその塩以外の不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、例えば、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができ、こ

れらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも特に、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)として、アクリル酸(塩)のみを含む形態が好ましいが、アクリル酸(塩)とメタクリル酸(塩)とを含む形態は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0027】上記共重合体(A)において、構成単位(II)の占める割合は、共重合体(A)の全構成単位中の1重量%以上であることが重要であるが、2重量%以上であることが好ましく、3重量%以上であることがより好ましく、4重量%以上であることがとりわけ好ましい。一方、上記共重合体(A)において、構成単位(II)として必須であるアクリル酸(塩)由来の構造の占める割合は、共重合体(A)の全構成単位中の0.5重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、2重量%以上であることがさらに好ましく、3重量%以上であることがとりわけ好ましい。

【0028】上記共重合体(A)においては、該重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.2~5.0となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3~4.5がより好ましく、0.3~4.0がさらに好ましく、0.4~3.5が特に好ましく、0.4~3.0が最も好ましい。カルボキシル基のミリ当量数が大きくなるとスランプ保持性が低下傾向となり、他方、小さくなると初期の分散性が低下傾向となる。従って、上記共重合体(A)において、該重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が上記の範囲内となるように、構成単位(II)の占める割合を設定するのが好ましい。

【0029】上記共重合体(A)において、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来のカルボキシル基を有する構成単位(II)以外に、その他のカルボキシル基をもつ構成単位を有していてもよいことから、共重合体(A)の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(II)に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。このことをも考慮して構成単位(II)の占める割合の上限を設定することが必要である。

【0030】上記「共重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)」とは、共重合体(A)が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位(II)由来のカルボキシル基のみを例示しているが、カルボキシル基を有するその他の構成単位を含む場合には、これもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【0031】(計算例1): 単量体 (b) としてアクリル酸を用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 90 / 10 (重量%) の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸の分子量は 72 であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) =  $(0.1 / 72) \times 1000 = 1.39$  となる。

【0032】(計算例2): 単量体 (b) としてアクリル酸ナトリウムを用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 80 / 20 (重量%) の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸ナトリウムの分子量は 94、アクリル酸の分子量は 72 であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) =  $(0.2 \times 72 / 94) / (0.8 + 0.2 \times 72 / 94) \times 1000 = 2.23$  となる。尚、重合時にはアクリル酸を用い、重合後にアクリル酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

【0033】上記カルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) は、上記のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体 (A) のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体 (A) の酸価を測定することによって算出することもできる。

【0034】上記共重合体 (A) は、例えば、構成単位 (I) を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び構成単位 (II) を与える不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) を必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、単量体 (a) の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、即ちメタリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後、アルキレンオキシドを平均 1 ~ 500 モル付加する方法によっても得ることができる。尚、単量体成分を共重合する際には、必要に応じ、上記単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい。

【0035】上記共重合体 (A) において、必須の構成単位を与える単量体成分以外に、その他の共重合可能な単量体 (c) を用いることができる。このような単量体 (c) により構成単位 (III) が形成されることになる。尚、単量体 (c) 由来の構成単位 (III) の占める割合は、共重合体 (A) の全構成単位中の 70 重量% 以下であることが好ましく、50 重量% 以下であることがより好ましく、30 重量% 以下であることがさらに好ましい。上記構成単位 (III) を与える単量体 (c) としては、単量体 (a) 及び/又は単量体 (b) と共重合可能な単量体であり、例えば、下記のもの等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0036】マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、

イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのエステル類；炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールに炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルコキシ (ポリ) アルキレングリコールと (メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；(ポリ) エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドの 1 ~ 500 モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類。

【0037】トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の (ポリ) アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ) アリルスルホネート、2- (メタ) アクリロキシエチルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシプロピルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4- (メタ) アクリロキシブチルスル

ホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類。

【0038】(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体。

【0039】本発明における共重合体(A)を得るには、重合開始剤を用いて上記単量体成分を共重合させればよい。共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルア

ルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族或いは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られる重合体の溶解性から、水及び炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

【0040】上記共重合体(A)を製造するために水溶液重合を行なう場合には、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】又、低級アルコール、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、エステル化合物、又は、ケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤、又は、ラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0042】さらに塊状重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50～200℃の温度で行われる。

【0043】各単量体の反応容器への投入方法は特に限

定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法のいずれでもよい。具体的には、単量体 (a) と単量体 (b) の全部を反応容器に連続投入する方法、単量体 (a) の一部を反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残りと単量体 (b) の全部を反応容器に連続投入する方法、或いは、単量体 (a) の一部と単量体 (b) の一部を反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残りと単量体 (b) の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当りの投入重量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体中の構成単位 (I) と構成単位 (II) の比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。尚、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んで良く、反応容器へ滴下しても良く、又目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

【0044】上記共重合体 (A) の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、共重合体 (A) の分子量調整のためには、単量体 (c) として（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

【0045】連鎖移動剤としては、分子量の調整ができる化合物であればよく、具体的には、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸、n-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルチオグリコレート等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、プロモトリクロロエタン等のハロゲン化合物；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、及びそ

の塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩；等を用いることができる。

【0046】所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下の範囲とすることが好ましい。好ましくは0.01~4ppmの範囲、さらに好ましくは0.01~2ppmの範囲、最も好ましくは0.01~1ppmの範囲である。尚、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とする。尚、溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)~(5)の方法が挙げられる。

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機（スタティックミキサー）を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0047】上記共重合体 (A) は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、取り扱い性の観点からは、水溶液状態で弱酸性以上のpH範囲に調整しておくことが好ましく、より好ましくはpH4以上、さらに好ましくはpH5以上、とりわけ好ましくはpH6以上の範囲である。一方、共重合反応をpH7以上で行なってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなり分散性能が低下するので、酸性から中性のpH範囲で共重合反応を行なうことが好ましく、より好ましくはpH6未満、さらに好ましくはpH5.5未満、とりわけ好ましくはpH5未満の範囲である。従って、低いpHで共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加してより高いpHに調整することが好ましく、好適な実施形態として具体的には、pH6未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法、pH5未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加してpH5以上

に調整する方法、pH 5 未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加して pH 6 以上に調整する方法等が挙げられる。pH の調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。又、pH を下げる必要のある場合、特に、重合の際に pH の調整が必要な場合は、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、(アルキル)ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いて pH の調整を行なうことができ、これら酸性物質の中では、pH 緩衝作用がある点等からリン酸が好ましい。又、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。又、上記共重合体 (A) は、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用しても良いし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

【0048】上記共重合体 (A) の重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」ともいう）によるポリエチレングリコール換算で 1000~500000 が適当であるが、5000~300000 が好ましく、10000~150000 がより好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント混和剤が得られる。

【0049】本発明のセメント混和剤は、必須成分である共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) 以外に、さらに水溶性ポリアルキレングリコール (C) を上記共重合体

(A) に対して 1~50 重量%含有することが好ましい。より好ましくは 2~50 重量%、さらに好ましくは 2~40 重量%、とりわけ好ましくは 3~30 重量%である。水溶性ポリアルキレングリコール (C) をも含有することにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。水溶性ポリアルキレングリコール (C) の含有量が 1 重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、50 重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。

【0050】又、水溶性ポリアルキレングリコール (C) を構成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が 2~18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物であり、該水溶性ポリアルキレングリコールの末端基が、水素原子、炭素原子数 1~30 のアルキル基又は (アルキル)フェニル基であることが好ましい。水溶性ポリアルキレングリコール (C) のオキシアルキレン基の炭素原子数としては、2~18 の範囲が適当であるが、2~8 の範囲が好ましく、2~4 の範囲がより好ましい。さらに、水溶性ポリアルキレングリコール (C)

は水溶性であることが必要であることから、親水性の高い炭素原子数が 2 のオキシアルキレン基、即ちオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50 モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90 モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。又、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、オキシアルキレン基が 2 種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。又、水溶性ポリアルキレングリコール (C) の末端基は水素原子、炭素原子数 1~30 のアルキル基又は (アルキル)フェニル基が適当であるが、該炭素原子数としては、1~22 が好ましく、1~18 がより好ましく、1~12 がさらに好ましく、1~4 が特に好ましく、水素原子の場合が最も好ましい。又、水溶性ポリアルキレングリコール (C) の平均分子量としては、500~200,000 の範囲が好ましいが、1,000~100,000 の範囲がより好ましく、2,000~50,000 の範囲がさらに好ましい。

【0051】両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコール (C) として具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられるが、水溶性ポリアルキレングリコール (C) は水溶性であることが必要であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含むポリアルキレングリコールが好ましく、90 モル%以上のオキシエチレン基を必須成分として含むポリアルキレングリコールがより好ましい。中でもポリエチレングリコール又はポリエチレンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレングリコールが最も好ましい。又、2 種類以上の水溶性ポリアルキレングリコール

(C) を用いてもよい。尚、本発明の水溶性ポリアルキレングリコール (C) は、水溶性であることが必要であることから、本質的に水不溶性である公知のオキシアルキレン系消泡剤を本発明の水溶性ポリアルキレングリコール (C) として用いることはできない。

【0052】上記水溶性ポリアルキレングリコール

(C) は、上記共重合体 (A) の製造後に配合してもよいが、共重合体 (A) を製造する際に、上記不飽和 (ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分以外に、水溶性ポリアルキレングリコール (C) をも含む組成物を原料として共重合反応を行なうことによって、共重合体 (A) と水溶性ポリアルキレングリコール (C) とを含有するセメント混和剤を得ることができる。

【0053】本発明で用いられる不飽和 (ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、アリールアル



コール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを1〜500モル付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール等）や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体（a）以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とするポリアルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体（a）の製造の際に副生するポリアルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体（a）以外にポリアルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として次の共重合反応を行なうことができ、この製造方法により、容易に上記共重合体（A）と水溶性ポリアルキレングリコール（C）とを含有するセメント混和剤を得ることができる。尚、単量体（a）の製造の際に副生するポリアルキレングリコールが、両末端基が水素原子のポリアルキレングリコール、即ち、ポリエチレングリコールやポリエチレンポリプロピレングリコール等の場合には、活性水素を2個有する水を出発物質としていることから、該ポリアルキレングリコールの分子量は、活性水素を1個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体（a）の分子量を上回り、通常、同程度から2倍程度の平均分子量となる。又、共重合体（A）の製造後に、さらに水溶性ポリアルキレングリコール（C）を配合してもよく、配合する水溶性ポリアルキレングリコール（C）は、副生成物として含まれていた水溶性ポリアルキレングリコール（C）と同一であっても異なってもよい。

【0054】尚、共重合反応を行なう際に用いる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と水溶性ポリアルキレングリコール（C）とを含む組成物において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）に対する水溶性ポリアルキレングリコール（C）の割合は0.5〜50重量%が適当であるが、1〜40重量%が好ましく、2〜30重量%がより好ましく、2.5〜20重量%がさらに好ましい。特に、水溶性ポリアルキレングリコール（C）の割合が50重量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して共重合体（A）の分子量が低下する為、好ましくない。

【0055】本発明のセメント混和剤は、必須成分である共重合体（A）と硬化促進剤（B）以外に、さらに上記一般式（1）で表される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を共重合体（A）に対して1〜100重量%含有することが好ましい。より好ましくは2〜100重量%、さらに好ましくは3〜90重量%、とりわけ好ましくは5〜80重量%である。不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体

（a）をも含有することにより、モルタルやコンクリー

ト等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の含有量が1重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、該不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、共重合体（A）の重合に用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、即ち、共重合体（A）の構成単位（I）を導いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と同一であってもよいし、異なってもよい。さらに、2種類以上の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を用いてもよい。

【0056】上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、共重合体（A）の製造後に配合してもよいが、共重合体（A）を製造する際に、原料として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が、共重合体（A）に対して1〜100重量%残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体（A）以外に、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を共重合体に対して1〜100重量%含有するセメント混和剤組成物を得ることができる。重合反応を停止する時点は、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が、共重合体（A）に対して2〜100重量%残留している時点がより好ましく、3〜90重量%残留している時点がさらに好ましく、4〜80重量%残留している時点がとりわけ好ましく、5〜70重量%残留している時点が最も好ましい。この残留する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の比率が1重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、共重合体（A）の製造後に、さらに不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を配合してもよく、配合する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と同一であっても異なってもよい。

【0057】本発明のセメント混和剤は、必須成分である共重合体（A）と硬化促進剤（B）以外に、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール（C）を共重合体（A）に対して1〜50重量%含有し、かつ、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を共重合体（A）に対して1〜100重量%含有することにより、特に高減水率領域において、セメント組成物の流動性を維持しつつ、低温時の硬化時間の短縮及びワーカビリティの向上が可能なセメント混和剤とな

る。

【0058】本発明のセメント混和剤の必須成分である共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) 以外に、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール (C) を共重合体

(A) に対して1~50重量%含有し、かつ、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体

(a) を共重合体 (A) に対して1~100重量%含有する本発明のセメント混和剤を得るための上記共重合体

(A) の好ましい製造方法は、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分以外に、上記水溶性ポリアルキレングリコール (C) をも含む組成物を原料として共重合反応を行ない、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が、共重合体 (A) に対して1~100重量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び水溶性ポリアルキレングリコール (C) の3成分を含む組成物を得ることができ、該組成物にさらに硬化促進剤 (B) を添加することにより、本発明のセメント混和剤を容易に得ることができる。

【0059】本発明のセメント混和剤は、共重合体

(A) と硬化促進剤 (B) とを必須成分として含むものであるが、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、乾燥させて粉体化して使用してもよい。尚、セメント混和剤をセメント組成物に添加する場合、予め共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを混合したセメント混和剤を添加してもよいし、共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを別々に添加してもよい。例えば、セメント組成物の混練場所から施工現場までの輸送距離が長く、輸送に長時間を要する場合には、予め共重合体 (A) をセメント組成物に混練しておいて、施工直前に硬化促進剤 (B) を添加すれば、輸送時間が交通渋滞等で長時間となった場合でも、施工からセメントの硬化までの時間を一定に調整することができる。又、セメント粉末やドライモルタルのような水を含まないセメント組成物に、粉体化した共重合体 (A) と硬化促進剤 (B) とを予め混合しておいて、左官、床仕上げ、グラウト等に用いるプレミックス製品として用いることもできる。

【0060】本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、即ちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材 (砂等) や粗骨材 (碎石等) を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

【0061】上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的で

あり、該セメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含んでなる。このようなセメント組成物は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

【0062】上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。例えば、ポルトランドセメント (普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形)、各種混合セメント (高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント)、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント (1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント)、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント (低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント)、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント (都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント) 等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。又、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0063】上記セメント組成物においては、その1m<sup>3</sup>あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比には特に制限はなく、単位水量100~185kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量250~800kg/m<sup>3</sup>、水/セメント比 (重量比) = 0.1~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量270~800kg/m<sup>3</sup>、水/セメント比 (重量比) = 0.2~0.65が推奨され、貧配合~富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m<sup>3</sup>以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0064】上記セメント組成物における上記セメント混和剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、固形分換算で、共重合体 (A) と、硬化促進剤 (B) との合計でセメント重量の0.01~10.0%、好ましくは0.02~8.0%、より好ましくは0.05~5.0%となる比率の量を添加すればよい。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01%未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に10.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0065】上記セメント組成物は、ポンプ圧送性にも

優れ、施工時の作業性を著しく改善し、流動性と硬化時間とを任意に制御することができることから、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、中流動コンクリート（スランプ値が22～25cmの範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が25cm以上で、スランプフロー値が50～70cmの範囲のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。特に、本発明のセメント混和剤は、硬化時間の短縮及び強度発現の促進効果があり、型枠からの脱型時間の短縮による生産性の向上が可能となることから、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリートに好適である。

【0066】上記セメント組成物は、例えば、以下に記載するようなセメント分散剤を含有することができる。リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平1-113419号公報に記載の如くアミノアリアルスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系；特開平7-267705号公報に記載の如く（a）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩と、（b）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／若しくはその加水分解物、並びに／又は、その塩と、（c）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテル系化合物と、ポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩とを含むセメント分散剤；特許第2508113号明細書に記載の如くA成分として、（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B成分として、特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として、特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤。

【0067】特開平1-226757号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）、及び、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特公平5-36377号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリオキシベンゼンスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特開平4

149056号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体；特開平5-170501号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、分子中にアミド基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体；特開平5-43288号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリアルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩；特公昭58-38380号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリアルエーテル、マレイン酸、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル。

【0068】特公昭59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体；特開昭62-119147号公報に記載の如くスルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩；特開平6-271347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリアルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開平6-298555号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリアルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物。これらセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】上記セメント分散剤を用いる場合には、上記共重合体（A）と上記セメント分散剤との比率、即ち固形分換算での重量割合（重量%）としては、上記共重合体（A）と上記セメント分散剤との性能バランスによって最適な比率は異なるが、1/99～99/1が好ましく、5/95～95/5がより好ましく、10/90～90/10が最も好ましい。

【0070】又、上記セメント組成物は、以下の（1）～（19）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合体のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシブ



ロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化又はヒドロキシアリル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数 8～40 の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1, 3 グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(5) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(6) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレート、天然ワックス等。

(8) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシ

プロピレン 2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数 12～14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

(9) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(10) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(11) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(12) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレレート等。

(13) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

(14) AE 剤：樹脂石鹸、飽和或いは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

(15) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有する脂肪族 1 価アルコール、アビエチルアルコー

10

20

30

40

50

ル等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(16) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(17) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(18) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(19) 膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0071】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】上記セメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の(1)～(4)が挙げられる。

【0073】(1) ①本発明のセメント混和剤、及び、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント混和剤中の共重合体(A)に対して0.001～10重量%の範囲が好ましい。

【0074】(2) ①本発明のセメント混和剤、及び、②材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体(A)と②の材料分離低減剤との配合重量比としては、10/90～99.99/0.01が好ましく、50/50～99.9/0.1がより好ましい。この組み合わせのセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

【0075】(3) ①本発明のセメント混和剤、及び、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体(A)と②の分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～90/10がより好ましい。

【0076】(4) ①本発明のセメント混和剤、及び、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、①のセメント混和剤中の共重合体(A)と②のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90～90/10がより好ましい。

【0077】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を表すものとする。

【0078】製造例において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリアルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

【0079】＜ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件＞

機 種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計(RI)検出器(HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1.5ml/分

カラム：種類 昭和電工(株)製、「Shodex GF-310」4.6×300mm

温度 40℃

製造例において、各単量体の反応率及び得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

【0080】＜各原料単量体の反応率測定条件＞

機 種：日本分光社 Borwin

検出器：示差屈折計(RI)検出器(HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 アセトニトリル/0.1%りん酸イオン交換水溶液=50/50(vol%)

流量 1.0ml/分

カラム：種類 東ソー(株)製、「ODS-120T」+「ODS-80Ts」各 4.6×250mm

温度 40℃

＜共重合体の重量平均分子量測定条件＞

機 種 : Waters LCM1

検出器 : 示差屈折計 (RI) 検出器 (Waters 410)

溶離液 : 種類 アセトニトリル / 0.05M 酢酸ナトリウムイオン交換水溶液 = 40 / 60 (vol%)、酢酸で pH 6.0 に調整

流量 0.6 ml / 分

カラム : 種類 東ソー (株) 製、「TSK-GEL G4000SWXL」+「G3000SWXL」+「G2000SWXL」+「GUARD COLUMN」各 7.8 × 300 mm、6.0 × 40 mm

温度 40℃

検量線 : ポリエチレングリコール基準

<製造例 1> 温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応器に不飽和アルコールとしてメタリルアルコール (2-メチル-2-プロペン-1-オール) 196 部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム 3.1 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 150℃ まで加熱した。そして、安全圧下で 150℃ を保持したままエチレンオキシド 6310 部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物 (以下、M-1 と称す。) は、メタリルアルコールに平均 50 モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (以下、MAL-50 と称す。) とともに、副生成物として水溶性ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール) を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して 5.0% であった。

【0081】<製造例 2> 温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応器に、不飽和アルコールとしてアリルアルコール 105 部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム 3.1 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 150℃ まで加熱した。そして、安全圧下で 150℃ を保持したままエチレンオキシド 6195 部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物 (以下、M-2 と称す。) は、アリルアルコールに平均 75 モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (以下、AL-75 と称す。) とともに、副生成物として水溶性ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール) を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して 3.2% であった。

【0082】<製造例 3-共重合体 (A-1) の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 279

部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体として製造例 1 で得られた反応生成物 (M-1) 420 部 (MAL-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 20 部含有) を仕込み、65℃ に昇温した。反応容器を 65℃ に保った状態で、過酸化水素 0.734 部とイオン交換水 13.94 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後 30 分間 65℃ に維持した後、アクリル酸 65.0 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 18.05 部に L-アスコルビン酸 0.950 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.718 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する重量%濃度) は 60% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体 (A) に相当する共重合体 (A-1) を含む重合体水溶液を得た。又、メタリルアルコールにエチレンオキシドを平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和ポリアルキレングリコールエーテルの重合率は、94.1%、アクリル酸の重合率は 9.7.0% であった。従って、共重合組成比は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル / アクリル酸 = 85.65 / 14.35 (重量%) = 15.9 / 84.1 (モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量 = 1.992 (meq/g) であった。尚、共重合体 (A-1) の重量平均分子量は 31,000、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量は 5.14 (%)、中和型共重合体に対する水溶性ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール) の含有量は 4.36 (%) であった。

【0083】<製造例 4-共重合体 (A-2) の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 168 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体として製造例 2 で得られた反応生成物 (M-2) 413 部 (AL-75 を 400 部、ポリエチレングリコールを 13 部含有) を仕込み、80℃ に昇温した。反応容器を 80℃ に保った状態で、過酸化水素 1.977 部とイオン交換水 7.91 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後 30 分間 80℃ に維持した後、アクリル酸 43.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 14.51 部に L-アスコルビン酸 2.561 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.772 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分

濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 70% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（A）に相当する共重合体（A-2）を含む重合体水溶液を得た。又、アリルアルコールに平均 75 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー（LC）により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和ポリアルキレングリコールエーテルの重合率は、62.0%、アクリル酸の重合率は 97.0% であった。従って、共重合組成比は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル／アクリル酸 = 85.38 / 14.62（重量%） = 11.1 / 88.9（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量 = 2.030（meq/g）であった。尚、共重合体（A-2）の重量平均分子量は 36,500、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量は 50.09（%）、中和型共重合体に対する水溶性ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール）の含有量は 4.22（%）であった。

#### < 硬化促進剤 >

硬化促進剤（B）として下記のものを用いた。

（B-1）亜硝酸カルシウム

（B-2）塩化カルシウム（無水塩）

#### < コンクリート試験 >

（コンクリート組成物の調製）セメントとして普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青海産碎石、混練水として水道水を用い、下記の配合でコンクリート組成物を調製した。尚、コンクリート組成物の温度が 15℃ の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類を上記の試験温度雰囲気下で調湿し、混練及び各測定は上記の試験温度雰囲気下で行っ

た。又、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避ける為に、必要に応じて市販のオキシアルキレン系消泡剤を用い、空気量が 1.0 ± 0.3% となるように調整した。

（配合）セメント：320 kg/m<sup>3</sup>、水：176 kg/m<sup>3</sup>、細骨材：822 kg/m<sup>3</sup>、粗骨材：892 kg/m<sup>3</sup>、細骨材率（細骨材／細骨材＋粗骨材）（容積比）：48%、水／セメント比（重量比）＝0.55  
上記条件下に強制練りミキサーを用いて混練時間 2 分間でコンクリートを製造し、スランプ値、凝結時間（終結時間）及び空気量を測定した。尚、スランプ値、凝結時間（終結時間）及び空気量の測定は、それぞれ JIS-A-1101、JIS-A-6204 附属書 I、JIS-A-1128 に準拠して行った。尚、表中の共重合体（A）及び／又は硬化促進剤（B）の添加量は、セメントに対する固形分の重量%を示し、初期スランプ値が 20 ± 1 cm になるように添加量を調整して比較した。尚、共重合体（A）を含む重合体水溶液中の固形分〔不揮発成分〕は、上記製造例で得られた重合体水溶液を適量計量して 130℃ で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分〔不揮発成分〕が含まれるように重合体水溶液を計量して使用した。従って、表中の「（A）（固形分）」は、共重合体（A）以外の不揮発性の成分、即ち、不揮発性の未反応の単量体及び水溶性ポリアルキレングリコールをも含む固形分〔不揮発成分〕量に相当し、

「（A）（重合体）」は、共重合体（A）のみの固形分〔不揮発成分〕量に相当する。尚、表中の添加量の「合計」は、共重合体（A）のみの固形分量に相当する該「（A）（重合体）」と硬化促進剤（B）とのセメントに対する固形分の合計重量%である。試験結果を表 1 に示す。

【0084】

【表 1】

配合		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
添加量 (wt%)	(A) (固形分)	0.10	0.10	0.17	0.10	0.17	0.10	0.17
	(A) (重合体)	0.091	0.091	0.110	0.091	0.110	0.091	0.110
	(B)	0.50	1.00	1.00	0.70	0.70	-	-
	合計	0.591	1.091	1.110	0.791	0.810	0.091	0.110
配合比 (%)	(A) (重合体)	15.4	8.4	9.9	11.5	13.6	-	-
	(B)	84.6	91.6	90.1	88.5	86.4	-	-
スランプ 値 (cm)	5分後	20.0	19.5	20.0	20.0	20.5	20.5	21.0
	30分後	19.0	18.5	19.5	18.5	19.0	20.0	20.5
	60分後	17.5	17.0	18.0	17.0	17.5	19.0	19.5
	90分後	16.0	15.0	15.5	15.0	15.5	17.5	18.5
凝結時間 (分)		320	280	310	330	350	590	605

【0085】表 1 に示すように、試験温度が 15℃ において、共重合体（A-1）又は（A-2）をそれぞれ単独で用いた場合は、経時による流動性の低下は小さかったが硬化が遅かったのに対し、共重合体（A-1）又は（A-2）と硬化促進剤（B-1）又は（B-2）とを

併用した本発明のセメント混和剤を用いた場合、経時による流動性の低下は小さく、かつ、硬化も早かった。

【0086】

【発明の効果】本発明におけるセメント硬化物の製造方法は、上述の構成よりなるので、本発明のセメント混和

剤をセメント組成物に添加すれば、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与え、しかも、セメント組成物の流動性を維持しつつ、低温時の硬化時間の短縮が可能となり、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の

セメント組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させる際に、効率的かつ容易にセメント硬化物を製造することが可能となる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
28/02		28/02	
// C04B103:30		103:30	
103:40		103:40	

(72) 発明者 恩田 義幸  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4G012 PB07 PB09 PB28 PC01 PC03  
PC04 PC12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**